

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-113812
(43)Date of publication of application : 16.04.2002

(51)Int.CI. B32B 15/08
B32B 27/34
H05K 3/00
H05K 3/38
H05K 3/46

(21)Application number : 2001-037128 (71)Applicant : KANEAFUCHI CHEM IND CO LTD
(22)Date of filing : 14.02.2001 (72)Inventor : HARA MASAYUKI
ITO TAKU
NOJIRI HITOSHI
NISHINAKA MASARU

(30)Priority

Priority number : 2000034853 Priority date : 14.02.2000 Priority country : JP
2000235130 03.08.2000 JP

(54) LAMINATE OF POLYIMIDE AND CONDUCTOR LAYER AND MULTILAYER INTERCONNECTION BOARD USING THE SAME AS WELL AS ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a laminate having excellent adhesive properties between a conductor and a polyimide film without using physical surface roughing and an adhesive metal layer.
SOLUTION: The laminate of a polyimide obtained by directly forming at least one conductor layer on the surface of a thermoplastic polyimide and a conductor layer is pressurized and heat treated, heat fusion bonded to strengthen an adhesive strength of the polyimide and the conductor layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-113812

(P2002-113812A)

(43) 公開日 平成14年4月16日 (2002.4.16)

(51) Int.Cl.⁷
B 32 B 15/08

識別記号

F I
B 32 B 15/08

マーク (参考)
R 4 F 1 0 0

H 05 K 3/00
3/38

27/34

27/34
H 05 K 3/00
3/38

J 5 E 3 4 3
5 E 3 4 6
R
D

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 9 頁) 最終頁に統ぐ

(21) 出願番号 特願2001-37128(P2001-37128)

(22) 出願日 平成13年2月14日 (2001.2.14)

(31) 優先権主張番号 特願2000-34853(P2000-34853)

(32) 優先日 平成12年2月14日 (2000.2.14)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-235130(P2000-235130)

(32) 優先日 平成12年8月3日 (2000.8.3)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 原 昌之

神奈川県横浜市青葉区青葉台2-28-1-
A104

(72) 発明者 伊藤 卓

滋賀県大津市仰木の里4丁目7-15

(72) 発明者 野尻 仁志

滋賀県大津市比叡社2-1-2-135

(74) 代理人 100105647

弁理士 小栗 昌平 (外4名)

最終頁に統ぐ

(54) 【発明の名称】 ポリイミドと導体層の積層体およびそれを用いてなる多層配線板ならびにその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 物理的表面粗化及び接着金属層を用いずに導体とポリイミドフィルム間の密着強度の優れた積層物を得る。

【解決手段】 熱可塑性ポリイミドの表面に少なくとも1層の導体層を直接形成して得られるポリイミドと導体層の積層体を、加圧及び加熱処理して熱融着せしめ熱可塑性ポリイミドと導体層との密着強度を強化する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性ポリイミドの表面に少なくとも1層の導体層を直接形成し、加熱処理して該ポリイミドの表面に該導体層を熱融着せしめ、熱可塑性ポリイミドと導体層との密着強度を強化することを特徴とするポリイミドと導体層の積層体の製造方法。

【請求項2】 板状材料の片面または両面に熱可塑性ポリイミドに対応するポリアミド酸を流延または塗布した後、該ポリアミド酸をイミド化して熱可塑性ポリイミドの表面を有する積層体を得た後、該熱可塑性ポリイミドの表面に少なくとも1層の導体層を直接形成して得られる積層体を、加熱処理して熱融着せしめ熱可塑性ポリイミドと導体層との密着強度を強化することを特徴とする積層体の製造方法。

【請求項3】 熱可塑性ポリイミドのフィルムを板状材料の片面又は両面に貼り合わせて、熱可塑性ポリイミドの表面を有するポリイミド積層体を得た後、該熱可塑性ポリイミドの表面に少なくとも1層の導体層を直接形成して得られるポリイミドと導体層の積層体を、加熱処理して熱融着せしめ熱可塑性ポリイミドと導体層との密着強度を強化することを特徴とする積層体の製造方法。

【請求項4】 板状材料が、非熱可塑性ポリイミドフィルムである請求項2または3に記載の積層体の製造方法。

【請求項5】 導体層の厚さが0.01~5μmである請求項1から4のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項6】 加熱処理温度が50°C以上である請求項1から5のいずれか一項に記載のポリイミドと導体層の積層体の製造方法。

【請求項7】 加熱処理温度が熱可塑性ポリイミドのガラス転移温度より30°C以上高い温度である請求項1から6のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項8】 加熱処理して熱融着せしめる際に加圧することを特徴とする請求項1から7のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項9】 加圧時の圧力が、1MPa以上であることを特徴とする請求項8に記載の積層体の製造方法。

【請求項10】 熱可塑性ポリイミドの表面に少なくとも1層の導体層を直接形成する方法が乾式メッキ法であることを特徴とする請求項1から9のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項11】 熱可塑性ポリイミドの表面に少なくとも1層の導体層を直接形成する方法における乾式メッキ法が、スパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法又は化学蒸着法のいずれか一つであることを特徴とする請求項10に記載のポリイミドと導体層の積層体の製造方法。

【請求項12】 熱可塑性ポリイミドの表面に少なくとも1層の導体層を直接形成する方法が、乾式メッキ法により少なくとも1層の導体層を直接形成し、加圧及び加

熱処理して熱融着せしめた後、さらに湿式メッキ法により導体層の総厚みを増加させることを特徴とする請求項1から9のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項13】 導体層が銅であることを特徴とする請求項1から12のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項14】 熱可塑性ポリイミドの表面に少なくとも1層の導体層を直接形成して得られるポリイミドと導体層の積層体であって、該導体層の総厚みが15μmにおける、熱可塑性ポリイミド表面と導体層の密着強度が5N/cm以上であることを特徴とする積層体。

【請求項15】 板状材料の片面または両面に熱可塑性ポリイミド有するポリイミド積層体を得た後、該熱可塑性ポリイミドの表面に熱可塑性ポリイミドの表面に少なくとも1層の導体層を直接形成して得られるポリイミドと導体層の積層体であって、該導体層の総厚みが15μmにおける、熱可塑性ポリイミド表面と導体層の密着強度が5N/cm以上であることを特徴とする積層体。

【請求項16】 請求項14または15に記載のポリイミドと導体層の積層体を用いてなる多層配線板。

20 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電気電子回路基板に用いられるポリイミドと導体層の積層体およびそれを用いてなる多層配線板、ならびにそれらの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリイミドフィルムは優れた耐熱性、絶縁性、耐溶剤性、および耐低温性等を備えており、コンピュータ並びにIC制御の電気・電子機器部品材料として広く用いられている。近年、コンピュータ並びにIC制御の電気・電子機器の小型化・薄型化に伴い、配線基板類やICパッケージ材料も小型化・薄型化が求められるようになっている。また、電子部品実装基板においても、環境問題から鉛フリーハンダが使用され、それに伴うハンダ付け温度の上昇に耐えうる基板材料としてポリイミドフィルムに注目が集まっている。しかしながら、ポリイミドフィルム上に形成した導体層とポリイミドフィルムの密着強度は低く改善が求められている。このため、ポリイミドフィルム上にメタライジングを行う場合には、サンドblast処理により機械的に表面を粗化し導体層とポリイミド組成物の接触面積を増やす方法や、Cr, Ni, Ti, Co, Vを下地層としてスパッタリング法等によりポリイミドフィルム上に導体層を形成する方法が採られている。しかしながら、サンドblastなど物理的な粗化ではポリイミド中に充填されたフィラー等の突起の除去が完全には出来ず、メタライジング後の欠陥となる。また、下地金属を用いる方法では、導体層に電気回路を形成するためのエッチング工程で下地金属層と導体層のエッチングレートの違いからアンダーカットが入ったりまたは下地金属のエッチング性の悪さか

らバターン間のショートを引き起こしやすい上にCr等を用いた場合にはエッティング廃液処理上の問題も生じる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明者らは、上記の問題点を解決し、ポリイミドと導体層の密着強度の向上した積層体を得ることに関し、鋭意検討を行った結果、本発明に到ったのである。即ち本発明が目的とするところは、ポリイミドの表面に直接形成した導体層の密着強度を向上である。本発明のポリイミドと導体層の積層体は、サンドブラスト処理による表面粗化や、Crなどの接着金属層を用いないでも実用十分な密着強度が得られ、配線板やFPC(フレキシブルプリント配線基板)に好適な積層体である。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下の製造方法および積層体を提供するものであり、これにより上記目的を達成できる。

(1) 熱可塑性ポリイミドの表面に少なくとも1層の導体層を直接形成し、加熱処理して該ポリイミドの表面に該導体層を熱融着せしめ、熱可塑性ポリイミドと導体層との密着強度を強化することを特徴とするポリイミドと導体層の積層体の製造方法。

(2) 板状材料の片面または両面に熱可塑性ポリイミドに対応するポリアミド酸を流延または塗布した後、該ポリアミド酸をイミド化して熱可塑性ポリイミドの表面を有する積層体を得た後、該熱可塑性ポリイミドの表面に少なくとも1層の導体層を直接形成して得られる積層体を、加熱処理して熱融着せしめ熱可塑性ポリイミドと導体層との密着強度を強化することを特徴とする積層体の製造方法。

(3) 熱可塑性ポリイミドのフィルムを板状材料の片面又は両面に貼り合わせて、熱可塑性ポリイミドの表面を有するポリイミド積層体を得た後、該熱可塑性ポリイミドの表面に少なくとも1層の導体層を直接形成して得られるポリイミドと導体層の積層体を、加熱処理して熱融着せしめ熱可塑性ポリイミドと導体層との密着強度を強化することを特徴とする積層体の製造方法。

(4) 板状材料が、非熱可塑性ポリイミドフィルムである(2)または(3)に記載の積層体の製造方法。

(5) 導体層の厚さが0.01~5μmであることを特徴とする(1)から(4)のいずれか一項に記載の製造方法。

(6) 加熱処理温度が50°C以上であることを特徴とする(1)から(5)のいずれか一項に記載のポリイミドと導体層の積層体の製造方法。

(7) 加熱処理温度が熱可塑性ポリイミドのガラス転移温度より30°C以上高い温度であることを特徴とする(1)から(6)のいずれか一項に記載の製造方法。

(8) 加熱処理して熱融着せしめる際に加圧すること

を特徴とする(1)から(7)のいずれか一項に記載の製造方法。

(9) 加圧時の圧力が、1MPa以上であることを特徴とする(8)に記載の積層体の製造方法。

(10) 熱可塑性ポリイミドの表面に少なくとも1層の導体層を直接形成する方法が乾式メッキ法であることを特徴とする(1)から(9)のいずれか一項に記載の製造方法。

(11) 熱可塑性ポリイミドの表面に少なくとも1層の導体層を直接形成する方法における乾式メッキ法が、スパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法又は化学蒸着法のいずれか一つであることを特徴とする(10)に記載のポリイミドと導体層の積層体の製造方法。

(12) 熱可塑性ポリイミドの表面に少なくとも1層の導体層を直接形成する方法が、乾式メッキ法により少なくとも1層の導体層を直接形成し、加圧及び加熱処理して熱融着せしめた後、さらに湿式メッキ法により導体層の総厚みを増加させることを特徴とする(1)から(9)のいずれか一項に記載の製造方法。

(13) 導体層が銅であることを特徴とする(1)から(12)のいずれか一項に記載の製造方法。

(14) 熱可塑性ポリイミドの表面に少なくとも1層の導体層を直接形成して得られるポリイミドと導体層の積層体であって、該導体層の総厚みが15μmにおける、熱可塑性ポリイミド表面と導体層の密着強度が5N/cm以上であることを特徴とする積層体。

(15) 板状材料の片面または両面に熱可塑性ポリイミド有するポリイミド積層体を得た後、該熱可塑性ポリイミドの表面に熱可塑性ポリイミドの表面に少なくとも1層の導体層を直接形成して得られるポリイミドと導体層の積層体であって、該導体層の総厚みが15μmにおける、熱可塑性ポリイミド表面と導体層の密着強度が5N/cm以上であることを特徴とする積層体。

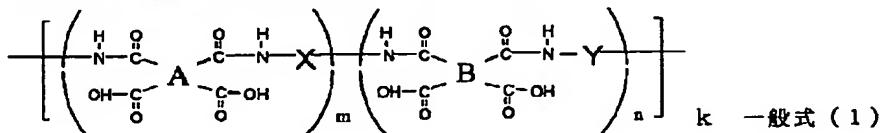
(16) (14)または(15)に記載のポリイミドと導体層の積層体を用いてなる多層配線板。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明に係るポリイミドと積層体は、熱可塑性ポリイミドの表面に少なくとも1層の導体層を直接形成して得られるポリイミドと導体層の積層体を、加圧及び加熱処理して熱融着せしめ熱可塑性ポリイミドと導体層との密着強度を強化することにより得られる。また、板状材料の片面または両面に熱可塑性ポリイミド層が形成された積層体であれば更に好ましい。前記板状材料としては、非熱可塑性ポリイミドフィルム、あるいは予め回路を形成した回路基板、あるいはCu、Fe、Ni等の金属の1種以上を主として含む金属板などが挙げられるが、これらの中でも、非熱可塑性ポリイミドフィルムであることが得られる積層体を軽量化できうる点及びロールツウロールで加工できる点で好ましい。導体層を直接形成するポリイミドは特に限定されない。

いが、後の熱融着を目的とする加熱処理のためには非熱可塑性ポリイミドの表面を有するものが好ましく、非熱可塑性ポリイミドフィルムの片面または両面に熱可塑性ポリイミド層が形成された積層体であれば更に好まし *

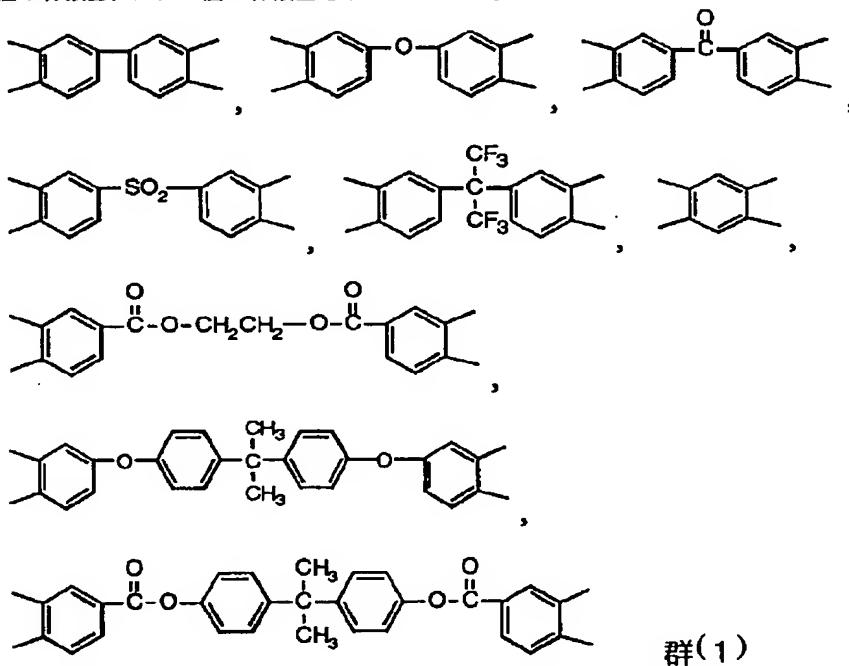
*い。ここで言う熱可塑性ポリイミドとしては、下記一般式(1)
【0006】
【化1】



【0007】(式中、kは1以上の正数、m、nはポリマー鎖中の各反復モル分率に等しく、mは約0.00～約0.95の範囲であり、nは約1.00～約0.05の範囲である。但しmとnとの合計は1.00に等しい。A、Bは4価の有機基、Xは2価の有機基を示す。)

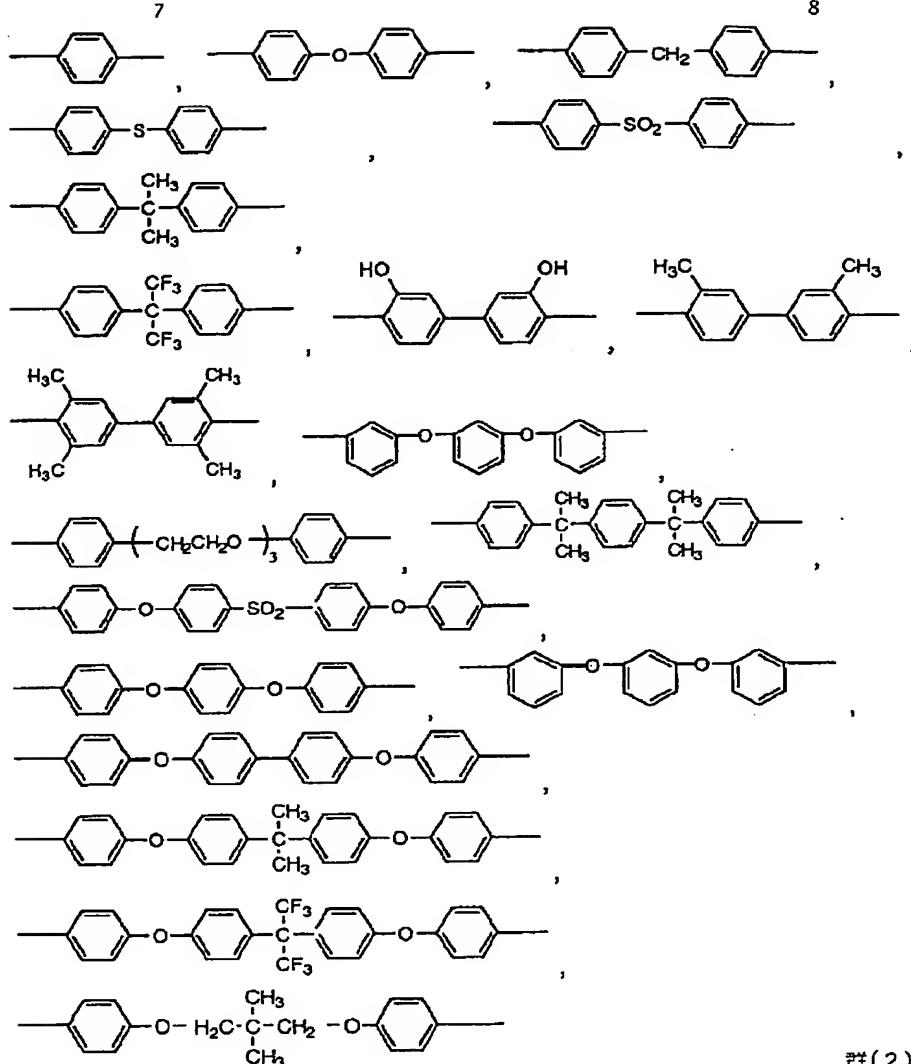
10※す。)で表されるポリアミド酸を脱水閉環して得られる熱可塑性ポリイミドが好ましく、一般式(1)中のA及びBが下記群(1)

【0008】
【化2】



【0009】に示す4価の有機基から選択される少なくとも2種であることがより好ましい。さらに、前記一般式(1)中のX及びYが下記群(2)

【0010】
【化3】



群(2)

〔0011〕に示す2価の有機基の群から選択される少なくとも1種であれば特に好ましい。これらの、熱可塑性ポリイミドを板状材料、特には非熱可塑性ポリイミドフィルムの表面上に形成する方法は、代表的には、板状材料、特には非熱可塑性ポリイミドフィルムの片面または両面に一般式(1)で示したようなポリアミド酸を流延または塗布した後、該ポリアミド酸を熱的方法または化学的方法でイミド化して熱可塑性ポリイミドの表面を有するポリイミド積層体を得る方法が挙げられるが、溶剤可溶性の熱可塑性ポリイミドであれば溶液を塗布後乾燥する等によっても得ることが出来る。また、当然、この熱可塑性ポリイミドを非熱可塑性ポリイミドフィルム表面に形成せずに、これ自体を単層フィルムとして用いても良い。このポリイミドの表面にスパッタリング法、蒸着法、EB蒸着法、CVD法、イオンプレーティング法等公知の乾式メッキ法により導体層を形成することが

できる。特に、スパッタ法、真空蒸着法、イオンプレーティング法、化学蒸着法を用いることが好ましい。このとき乾式メッキ法のみで導体層形成を行っても良いが、乾式メッキ法により第1の導体層を0.01 μ mから5 μ mの厚さに形成した後、さらに第2第3の導体層を乾式メッキや電解メッキ又は無電解メッキなどの湿式メッキにより第1の導体層と併せて1～18 μ mの厚さに積層して堆積させることもできる。第1の導体層にはCr, Ni, Ti, V, Co, Pt, Au等の金属単体や合金が用いることも出来るが、導体層をエッチングにより再加工する場合の加工性及び廃エッチング液の処理の問題からCuで構成されることが望ましい。

【0012】ポリイミドと導体層の密着強度を向上させる加熱処理は第1の導体層形成後に行っても良く、又第2の導体層形成後に行っても良い。さらに加熱処理は大気中で行っても良く、また、導体層の酸化を避ける目的

でAr, N₂, He等の不活性気体中で加熱処理を行ったり真空オーブン中で加熱処理を行っても良い。加圧及び加熱処理は乾式メッキによる導体層形成後に行なうことが望ましい。加熱処理温度は特に規定されるものではないが例えば大気中30分程度の加熱処理を行なう場合には、50°Cより高い温度で行なうと加熱処理の効果が大きいので望ましく、さらに望ましくは100°C以上が望ましい。加熱処理の最高温度は加熱処理による銅層の酸化が許容できる範囲で有れば良く、例えば大気中の加熱処理で処理時間30分で有れば300°C以下、望ましくは250°C以下が望ましい。さらに加圧及び加熱処理は1MPa以上、好ましくは2MPa以上の圧力で行なうことが望ましい。加熱温度は、熱可塑性ポリイミドのガラス転移温度以上であると熱融着の効果が得られるため望ましく、さらにガラス転移温度より30°C以上高い温度がより望ましい。加圧及び加熱処理は導体層の酸化を避ける目的でAr, N₂, He等の不活性気体中で加圧及び加熱処理を行なったり真空プレス装置を用いて加圧加熱処理を行なっても良い。加圧及び加熱処理の最高温度は加圧及び加熱処理による熱可塑性ポリイミド樹脂の流れ量が許容できる範囲で有れば良く、例えば加圧及び加熱処理を3MPaの圧力で処理時間10分の条件で行なうので有ればガラス転移温度より130°C高い温度以下、望ましくはガラス転移温度より100°C高い温度以下が望ましい。すなわち、加圧及び加熱処理の温度は、例えばガラス転移温度150°Cのポリイミドを用いた場合150°Cから280°Cが望ましく、さらに180°Cから250°Cがより望ましい。このように加圧及び加熱処理を行なった後、さらに電解メッキまたは無電解メッキにより3μm～35μmの厚さまで導体層の総厚みを厚くすることが出来る。このようにして導体層の総厚みを厚くすることにより得られた積層体の密着強度は、該導体層の総厚みが15μmにおける、ポリイミドと表面と導体層の密着強度が5N/cm以上となっているものが好ましい。ここで、総厚みが15μmにおける、ポリイミドと表面と導体層の密着強度とは、導体層の幅3mmにおいてポリイミドに対して90度方向に50mm/m inの剥離速度で剥離を行なった場合の密着強度をいう。

【0013】電解メッキまたは無電解メッキに先立ち、加圧及び加熱処理を行なった導体層表面を次亜塩素酸ナトリウム、亜塩素酸カリウム、過塩素酸カリウム等の次亜塩素酸イオン、亜塩素酸イオン、過塩素酸イオンを生じる化合物のうち1種以上を用いた水溶液で表面処理を行うことが望ましい。以上のように本発明によればポリイミドフィルム表面にサンドブラスト法による表面粗化や、乾式メッキにおけるCr, Ni等の下地金属層を用いることなく、導体層とポリイミドの密着強度の優れた積層体を得ることが出来る。さらに密着強度を強める目的で導体層形成前のポリイミドの表面を物理的に粗化し

たり、不活性ガス中のプラズマ処理でポリイミドの表面を粗化又は/及び官能基の導入を行なったり、接着金属層を用いることは本発明の効果を妨げるものではない。

【0014】

【実施例】以下に実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら実施例によって限定されるものではない。本実施例中熱可塑性ポリイミドのガラス転移温度DMA法に従って、DMS2000（日本電子工業）を用いて、動的粘弹性データよりガラス転移点を算出した。

（実施例1）系全体を氷水で冷やし、窒素置換を行なった2000mlの密口セパラブルフラスコに39.9gの1,2-ビス[2-(4-アミノフェノキシ)エトキシ]エタン（以下、DA3EGという）を596.2gのジメチルホルムアミド（以下、DMFという）を用いて投入し15分間攪拌した。次に73.9gの2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン（以下、BAPPという）を100gのDMFを用いて投入しさらに15分間攪拌した。続いて82.1gの3,3',4,4'-エチレンジコールジベンゾエートテトラカルボン酸二無水物（以下、TMEGという）を20gのDMFを用いて投入し、続いて29gの3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物（以下、BTDAという）を20gのDMFを用いて投入し30分間攪拌した。攪拌の後さらに4.1gのTMEGを36.9gのDMFに溶かした溶液をフラスコ内の粘度に注意しながら徐々に投入し、その後1時間攪拌しながら放置し、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液を100g測り取り、11.37gの無水酢酸と11.18gのイソキノリンと11.95gのDMFからなるケミカルキュア剤を加えて、遠心脱泡を行なった後PETフィルム上に流延塗布し、80°Cで25分間加熱し、PETフィルムを引き剥がした後150°C及び200°Cで各25分間加熱イミド化を行い、厚さ25μmの熱可塑性ポリイミドフィルムを得た。この様にして得られた熱可塑性フィルムを（株）島津製作所製マグネットロンスパッタ装置HSM-720の基板ホルダーにそれぞれ取り付け4×10⁻⁴Paまで排気した。その後Arガスを流してマグネットロンスパッタ装置内を0.6Paの圧力に保った。この状態で銅ターゲットを用い、電流値0.5AでDC電源を用いてフィルム上に銅薄膜を0.1μm形成した。尚、薄膜形成前にプレスパッタを15分間行った。この様にして熱可塑性フィルム上に銅薄膜を形成したサンプル3枚用意した。次にこれらのサンプルを12cm×8cmの大きさに切り出し、電解メッキ法により2Aの電流を流しながら導体厚みが20μmになるまで電解銅メッキを行なった。このサンプルを4日間室温下で放置したのち30分間の加熱処理を行なった。加熱処理温度は、サンプルにより変化させそれぞれ100°Cであるもの、140°Cであるもの、200°Cで

あるものを用意した。その後導体表面に形成された銅酸化膜を5 wt %硫酸溶液で除去し3 mm幅のサーキットテープを貼り付け、塩化第二鉄溶液でエッチングを行い、サーキットテープを除去後50 °C 30分間の乾燥を行って3 mm幅のパターンを得たのち、3 mm幅パターンのピール強度測定を行い密着強度を求めた。ピール強度の測定に当たり剥離方向を90度として、引張速度を50 mm/分の条件で行った。ピール強度の値は3回測定を行い平均値を採用した。測定結果を表1に示す。

[0015]

【表1】

	加熱処理温度 (°C)	ピール強度 (N/cm)
実施例1	100	4.1
	140	4.3
	200	4.4
比較例1	なし	1.0

【0016】(実施例2) 系全体を氷水で冷やし、窒素置換を行った2000mlの三口セラブルフラスコに123. 1gのBAPPを716. 2gのDMFを用いて投入し15分間攪拌した。続いて33. 8gのBTDAを20gのDMFを用いて投入した。続いて76. 0gのTMEGを20gのDMFを用いて投入し30分間攪拌した。30分間の攪拌の後、さらに4. 1gのTMEGを36. 9gのDMFに溶かした溶液をフラスコ内の溶液の粘度に注意しながら徐々に投入し、その後1時間攪拌しながら放置し、ポリアミド酸溶液を得た。一方で、ビロメリット酸二無水物／p-フェニレン(トリメリット酸モノエステル酸無水物)／p-フェニレンジアミン／4. 4'-ジアミノジフェニルエーテルをモル比で5/5/4/6の割合で合成したポリアミド酸の17wt%DMF溶液を遠心分離による脱泡後、最終厚みが17μmとなるようにアルミ箔上に流延塗布した。このアルミ箔とポリアミド酸溶液の積層体を110°Cで4分間加熱し自己支持性を有するゲルフィルムを得た。このゲルフィルムを上記で調合した熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液に浸漬し、熱可塑性ポリイミド層の最終片面厚みが4μmとなるように余分なポリアミド酸を除去した後、150°C、200°C、250°C、300°C、350°Cで各1分間加熱して、トータル厚み25μmのボンディングシートを得た。このボンディングシートを用い、実施例1の方法と同様にしてサンプル作成を行った。但し室温下4日間放置後の熱処理温度は170°Cのものと220°Cのものの2種類作成した。その後実施例1と同様に3mm幅ピール強度測定用パターンを形成しピール強度を測定した。測定結果を表2に示す。

[0017]

[表2]

	加熱処理温度 (°C)	ビール強度 (N/cm)
実施例2	170	4.2
	220	4.4
比較例2	なし	1.8

【0018】(比較例1)実施例1と同様のフィルムを用い、室温下4日間放置後の熱処理を行わない以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作成しビール強度を測定し、判定結果を表1に示す。

10 定した。測定結果を表1に示す。

(比較例2) 実施例2と同様にボンディングシートを用い、室温下4日間放置後の熱処理を行わない以外は、実施例1と同様にしてサンプルを作成しビール強度を測定した。測定結果を表2に示す。

【0019】(実施例3) 系全体を氷水で冷やし、窒素置換を行った2000mlの密閉セパラブルフラスコに39.9gのDA3EGを596.2gのDMFを用いて投入し、1.5G開栓栓をした。次に73.9gのPAPDを投入し、10分間攪拌した。

て投入し15分間攪拌した。次に73.9gのBAFPを100gのDMFを用いて投入しさらに15分間攪拌した。続いて82.1gのTMEGを20gのDMFを用いて投入し、続いて29gのBTDAを20gのDMFを用いて投入し、続いて29gのBTDAを20gのDMFを用いて投入した。

Fを用いて投入し30分間攪拌した。攪拌の後さらに4.1gのTMEGを36.9gのDMFに溶かした溶液をフラスコ内の粘度に注意しながら徐々に投入し、その後1時間攪拌しながら放置し、ポリアミド酸溶液を得た。このポリアミド酸溶液を100g測り取り、11.37gの無水酢酸と11.18gのイソキノリンと1

1. 9.5 g の DMF からなるケミカルキュア剤を加えて、遠心脱泡を行った後 PET フィルム上に流延塗布し、80°Cで25分間加熱し、PET フィルムを引き剥がした後 150°C 及び 200°C で各 25 分間加熱イミド化を行い、厚さ 25 μm の熱可塑性ポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムのガラス転移温度を測

定したところ 150°C であった。この様にして得られた熱可塑性フィルムを(株)島津製作所製マグネットロンスパッタ装置 HSM-720 の基板ホルダーにそれぞれ取り付け $4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで排気した。その後 Ar ガスを流してマグネットロンスパッタ装置内を 0.6 Pa の圧力に保った。この状態で銅ターゲットを用い、電流値 0.1

40 5 AでDC電源を用いてフィルム上に銅薄膜を0.3 μm形成した。尚、薄膜形成前にプレスバッタを15分間行った。この様にして熱可塑性フィルム上に銅薄膜を形成したサンプルを6枚用意した。次にこれらのサンプルを12 cm × 8 cmの大きさに切り出し、厚さ0.2 mmのフッ素樹脂フィルムシート（日東電工（株）製ニフトロン）を用いてサンプルの両面を覆い、さらに両面を厚さ5 mmのゴムシート及び、フェロ板を用いて両面を覆った。プレス装置を用い3 MPaと時間を10分にしてプレス温度を100°Cであるもの、150°Cであるも

13

°Cであるもの、300°Cであるものを用意した。これらのサンプルを5%硫酸水溶液で30秒間表面洗浄を行った後、次に電解メッキ法により2Aの電流を流しながら導体厚み15μmになるまで電解銅メッキを行った。このサンプルを4日間室温下で放置したのち、3mm幅のサーフィットテープを貼り付け、塩化第二鉄溶液でエッチングを行い、サーフィットテープを除去後50°C30分間の乾燥を行って3mm幅のパターンを得たのち、3mm幅パターンのピール強度測定を行い密着強度を求めた。ピール強度の測定に当たり剥離方向を90度として、引張速度を50mm/分の条件で行った。ピール強度の値は3回測定を行い平均値を採用した。なお、ピール強度の測定は、島津製作所(株)製、オートグラフS-100-Cにて測定した。測定結果を表3に示す。

【0020】

【表3】

	加圧及び加熱処理温度(°C)	ピール強度(N/cm)
実施例3	100	4.1
	150	1.5
	180	5.2
	200	5.6
	250	5.3
	300	4.4
比較例3	なし	1.2
比較例4	加圧なし 150°C	3.0

【0021】(実施例4)系全体を氷水で冷やし、窒素置換を行った2000mlの三口セバラブルフラスコに123.1gのBAPPを716.2gのDMFを用いて投入し15分間攪拌した。続いて33.8gのBTDAを20gのDMFを用いて投入した。続いて76.0gのTMEGを20gのDMFを用いて投入し30分間攪拌した。30分間の攪拌の後、さらに4.1gのTMEGを36.9gのDMFに溶かした溶液をフラスコ内の溶液の粘度に注意しながら徐々に投入し、その後1時間攪拌しながら放置し、ポリアミド酸溶液(A)を得た。このポリアミド酸溶液の一部を乾燥及びイミド化して得られた熱可塑性ポリイミドのガラス転移温度は190°Cであった。一方で、ピロメリット酸二無水物/p-フェニレン(トリメリット酸モノエステル酸無水物)/p-フェニレンジアミン/4,4'-ジアミノジフェニルエーテルをモル比で5/5/4/6の割合で合成した

10

ポリアミド酸(B)の17wt%DMF溶液を遠心分離による脱泡後、最終厚みが17μmとなるようにアルミ箔上に流延塗布した。このアルミ箔とポリアミド酸溶液の積層体を110°Cで4分間加熱し自己支持性を有するゲルフィルムを得た。このゲルフィルムを上記で調合した熱可塑性ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸溶液(A)に浸漬し、熱可塑性ポリイミド層の最終片面厚みが4μmとなるように余分なポリアミド酸を除去した後、150°C、200°C、250°C、300°C、350°Cで各1分間加熱して、トータル厚み25μmのボンディングシートを得た。このボンディングシートを用い、実施例3の方法と同様にしてサンプル作成を行った。但し加圧及び加熱処理の圧力及び時間は実施例と同一の条件ながら加熱温度は150°Cであるもの、220°Cであるもの、250°Cであるものの3種類作成した。その後実施例3と同様に3mm幅ピール強度測定用パターンを形成しピール強度を測定した。測定結果を表4に示す。

【0022】

【表4】

20

	加熱処理温度(°C)	ピール強度(N/cm)
実施例4	150	1.9
	220	5.0
	250	5.6
比較例5	なし	1.8

30

【0023】(比較例3)実施例3と同様のフィルムを用い、加圧及び加熱処理を行わない以外は、実施例3と同様にしてサンプルを作成しピール強度を測定した。測定結果を表3に示す。

(比較例4)実施例3と同様のフィルムを用い、スパッタ金属膜を形成後オーブン中で加圧を行うことなしに150°C10分保持した以外は、実施例3と同様にしてサンプルを作成しピール強度を測定した。測定結果を表3に示す。

40

(比較例5)実施例4と同様にボンディングシートを用い、加圧及び加熱処理を行わない以外は、実施例3と同様にしてサンプルを作成しピール強度を測定した。測定結果を表4に示す。

【0024】

【発明の効果】本発明のポリイミドと導体層の積層体は、サンドブラスト処理による表面粗化や、Crなどの接着金属層を用いないでも実用十分な密着強度が得られ、配線板やFPCに好適な積層体である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
H 05 K 3/46

識別記号

F I
H 05 K 3/46

テーマコード(参考)
G

(72)発明者 西中 賢
滋賀県大津市比叡辻2-1-2-143

F ターム(参考) 4F100 AB17B AB17C AK49A AK49D
AR00B AR00C AT00D BA02
BA03 BA04 BA05 BA06 BA07
BA10A BA10B BA10C BA10D
BA13 EC032 EH461 EH712
EJ081 EJ202 EJ422 GB43
JA20B JA20C JB16A JB16E
JC01B JC01C JK06 YY00
YY00B YY00C
5E343 AA02 AA18 BB14 BB24 BB71
DD22 DD32 DD43 EE36 ER33
GG02 GG11
5E346 AA05 AA06 AA12 AA15 AA22
AA32 AA51 CC10 CC32 DD15
DD22 DD24 DD32 DD44 EE06
EE18 GG17 GG18 GG22 GG27
GG28 HH11